

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 196 22 214 A 1**

(51) Int. Cl. 6:

C 08 G 63/20

B 01 F 17/56

C 11 D 3/22

C 11 D 1/74

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Pi Subirana, Rafael, Dr., Granollers, ES; Prat Queralt,
Ester, Dr., Calella, ES; Bigorra Llosas, Joaquim, Dr.,
Sabadell, ES

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Hydroxycarbonsäureester

(57) Es werden neue Hydroxycarbonsäureester vorgeschlagen, die man erhält, indem man Hydroxycarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Weinsäuren, Äpfelsäure und Zitronensäure, mit Fettsäkoholpolyglycoletern der Formel (I),
 $R^1O(CH_2CH_2O)_nH$
in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 20 bis 150 steht, in an sich bekannter Weise umgesetzt. Die neuen Ester eignen als Verdickungsmittel für die Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln und insbesondere für Verdickung von wässrigen Alkyglucosidlösungen.

DE 196 22 214 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10: 97 702 049/436

7/25

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft neue Hydroxycarbonsäureester, die man erhält, indem man ausgewählte Hydroxycarbonsäuren in an sich bekannter Weise mit ausgewählten Hydroxylverbindungen umsetzt, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Verdickungsmittel für die Herstellung oberflächenaktiver Mittel.

10 Stand der Technik

Oberflächenaktive Mittel, wie beispielsweise Handgeschriftpulmittel oder Haarschampoos, Flüssigwaschmittel oder Duschgele, stellen mehr oder weniger konzentrierte wässrige Tensidzubereitungen dar, denen allen gemeinsam ist, daß sie eine Viskosität aufweisen müssen, die einerseits niedrig genug ist, um eine problemlose 15 Handhabung durch den Verbraucher sicherzustellen, andererseits aber auch hoch genug ist, um eine sparsame Dosierung zu ermöglichen. Bei Präparaten, die bereits in einer Anwendungskonzentration in den Handel gelangen und vom Verbraucher nicht noch einmal vor der eigentlichen Anwendung verdünnt werden müssen, bedeutet dies, daß die wasserdünnen Tensidlösungen auf eine höhere Viskosität eingestellt werden müssen. In vielen Fällen gelingt dies durch die Zugabe von Elektrolytsalzen oder Polymeren, in kritischen Fällen, zu denen 20 beispielsweise anionische Tenside mit innenständigen polaren Gruppen und insbesondere auch Zuckertenside vom Typ der Alkylglucoside zählen, schlägt diese Maßnahme indes fehl. So kann durch Zugabe von Kochsalz beispielsweise die Viskosität von Alkylglucosidlösungen deutlich herabgesetzt werden.

Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Verdickungsmitteln bekannt, mit deren Hilfe man auch die Viskosität der vorgenannten "problematischen" Tenside mehr oder minder regulieren kann. Ein geeignetes 25 Mittel stellen beispielsweise die aus der Deutschen Patentanmeldung DE-A1 38 17 415 (Henkel) bekannten Fettalkoholpolyglycolether mit eingeengter Homologenverteilung dar. Andere geeignete Verdickungsmittel, nämlich hochethoxylierte Glycerinester, werden in der Deutschen Patentanmeldung DE-A1 41 37 137 (Henkel) und der Französischen Patentanmeldung FR-A 25 34923 (Th. Goldschmidt) vorgeschlagen. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß diese Mittel eine nicht ausreichende bzw. nicht ausreichend stabile Viskositätssteigerung 30 hervorrufen, so daß nach wie vor ein Bedürfnis nach verbesserten Verdickungsmittel für die Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen besteht.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Verdickungsmittel zur Verfügung zu stellen, die es erlauben, auch wässrige Lösungen "problematischer" Tenside zuverlässig und dauerhaft zu verdicken, ohne dabei die anwendungstechnischen Eigenschaften der Präparate nachteilig zu beeinflussen. Gleichzeitig sollten die 35 Produkte eine ausgezeichnete ökotoxikologische Verträglichkeit aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Hydroxycarbonsäureester, die man erhält, indem man Hydroxycarbonsäuren 40 ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I),



45 in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 20 bis 150 steht, in an sich bekannter Weise umsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die neuen Ester bezüglich wässriger Tensidlösungen eine stark 50 verdickende Wirkung zeigen, so daß sich auch in schwerverdickbaren Systemen, wie beispielsweise Zuckertensiden vom Typ der Alkylglucoside oder Fettsäure-N-methylglucamide, eine ausreichend hohe und stabile Viskosität einstellen läßt. Ein weiterer Vorteil dieser Gruppe von Verdickungsmitteln besteht darin, daß sie eine hohe ökotoxikologische Verträglichkeit aufweisen und sich problemlos sowohl in der Hitze als auch in der Kälte in kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen einarbeiten lassen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern, bei dem man Hydroxycarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I),



55 in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 20 bis 150 steht, in an sich bekannter Weise umsetzt.

Hydroxycarbonsäuren

Als geeignete Hydroxycarbonsäuren kommen Weinsäure, Äpfelsäure und insbesondere Citronensäure in 60 Betracht, die wasserfrei, vorzugsweise aber kristallwasserhaltig eingesetzt werden können.

Fettalkoholpolyglycolether

Fettalkoholpolyglycolether, die im Sinne der vorliegenden Erfindung als Ausgangsstoffe in Betracht kommen, stellen handelsübliche Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 20 bis 150, vorzugsweise 30 bis 120 und insbesondere 40 bis 100 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 16 bis 18 Kohlenstoffatomen dar. Typische Beispiele sind die entsprechenden Ethoxylate von Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoyleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Anlagerungsprodukte von 40 bis 100 Mol Ethylenoxid an Cetearylalkohol, Talgfettalkohol oder Palmaalkohol eingesetzt.

In Summe bevorzugt sind Hydroxycarbonsäureester, die sich von der Citronensäure und Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I) ableiten, in der R¹ für einen Alkylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 40 bis 100 steht.

Veresterung

Die Umsetzung der Hydroxycarbonsäuren mit den Fettalkoholpolyglycolethern kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Es empfiehlt sich, die Reaktion in Gegenwart eines sauren Katalysator, wie beispielsweise Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure durchzuführen, die man in Mengen von 0,1 bis 1 und vorzugsweise 0,2 bis 0,7 Gew.-% – bezogen auf die Einsatzstoffe – verwenden kann. Zur Verbesserung der Farbqualität der Reaktionsprodukte hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, ein Reduktionsmittel wie beispielsweise unterphosphorige Säure oder Natriumhypophosphit mitzuverwenden, wobei die Einsatzmenge bei etwa 1 bis 50 Gew.-% bezogen auf den Katalysator liegen sollte. Die Hydroxycarbonsäuren und die Polyglycolether werden in der Regel in Mengen eingesetzt, die einem molaren Verhältnis von Carboxyl- zu Hydroxylgruppen von 1 : 1 bis 3 : 1 und vorzugsweise 2 : 1 bis 2,5 : 1 entsprechen. Die Veresterung erfolgt in der Wärme bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 200°C, vorzugsweise unter verminderter Druck. Im Falle wasserlöslicher Produkte kann der Fortgang der Reaktion über die Parameter Säurezahl und Viskosität verfolgt werden. Üblicherweise führt man dann die Veresterung solange fort, bis die Säurezahl unter einen Wert von 20, vorzugsweise unter 10 abgesunken ist. Hierbei gilt es jedoch zu beachten, daß Ester gleicher Säurezahl sehr wohl unterschiedliche verdickende Wirkungen aufweisen können. Ester mit besonders vorteilhaften Eigenschaften werden dann erhalten, wenn sie nicht nur das Kriterium der niedrigen Säurezahl erfüllen, sondern eine gew.-%ige Probe des Esters in Wasser eine Viskosität nach Brookfield von mindestens 2.000 mPas, vorzugsweise mindestens 4.000 mPas und insbesondere mindestens 7.000 mPas aufweist. Zur Herstellung dieser bevorzugten Ester erhitzt man die Reaktionsprodukte solange weiter, bis eine Probe die gewünschte Viskosität zeigt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die neuen Ester verfügen über stark verdickende Eigenschaften; ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung als Verdickungsmittel zur Herstellung von wässrigen oberflächenaktiven Mitteln. Typische Beispiel hierfür sind Flüssigwaschmittel, Handgeschrirrspülmittel, Wäscheweichspülmittel und insbesondere kosmetische bzw. pharmazeutische Zubereitungen wie etwa Haarshampoos, Duschgele, Schaumbäder, Haarconditioner, Hautlotionen, Cremes, Salben und dergleichen.

Tenside

Die oben genannten Mittel können als weitere Bestandteile anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresamosinate, Fettsäuretauride, Acylactylate, Acyltartrate, Acylglutamate, Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)oligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin,

1987, S. 54–124 oder J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralölaeditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123–217 verwiesen. Vorzugsweise werden die neuen Ester zur Verdickung von wäbrigen Tensidlösungen eingesetzt, die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Fettalkoholethersulfate, Sulfosuccinate, Betaine und/oder Esterquats enthalten.

5

Hilfs- und Zusatzstoffe

Werden die neuen Ester als Verdickungsmittel für kosmetische bzw. pharmazeutische Zubereitungen, wie beispielsweise Haar- oder Hautbehandlungsmittel, eingesetzt, können diese als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Fette, Wachse, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆–C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆–C₂₀-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆–C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆–C₂₀-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆–C₁₆-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆–C₁₀-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Be- tracht.

Als Emulgatoren bzw. Co-Emulgatoren können nichtionogene, ampholytische und/oder zwitterionische grenzflächenaktive Verbindungen verwendet werden, die sich durch eine lipophile, bevorzugt lineare Alkyl- oder Alkenylgruppe und mindestens eine hydrophile Gruppe auszeichnen. Diese hydrophile Gruppe kann sowohl eine ionogene als auch eine nichtionogene Gruppe sein. Nichtionogene Emulgatoren enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglycolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglycolethergruppe.

Bevorzugt sind solche Mittel, die als O/W-Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten:

- (a1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (a2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (a3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fett- säuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (a4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (a5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (a6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly- 1,2-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche

oberflächennaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈/18-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine —COOH— oder —SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkytaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂/18-Acylsarcosin.

Als W/O-Emulgatoren kommen in Betracht:

- (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 - (b2) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C₁₂-C₂₂-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
 - (b3) Trialkylphosphate;
 - (b4) Wollwachsalkohole;
 - (b5) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
 - (b6) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie
 - (b7) Polyalkyleneglycole.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfetsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachs gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-1,2-hydroxystearaten. Geeignete weitere Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginat und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationischen Cellulosederivate, kationischen Stärke, Copolymeren von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymeren wie z. B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymeren der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyl diethylentrimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z. B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymeren wie z. B. Mirnpol® A-15, Mirnpol® AD-1, Mirnpol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylierte Siliconverbindungen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81 – 106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — betragen.

Beispiel

Beispiel 1

Verhältnis $\text{—COOH}/\text{—OH} = 1,5 : 1$. In einer 1,5-l-Rührapparatur wurden 906 g (0,19 mol) eines Talfettalkohol + 100 EO-Adduktes (Hydroxylzahl 24,15 mg KOH/g) vorgelegt und auf 90°C vorgewärmt. Anschließend wurden 24 g (0,114 mol) Citronensäure-Monohydrat, 0,65 g unterphosphorige Säure und 4,2 g Methansulfonsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 160°C erhitzt und dabei ein Vakuum von 40 mbar angelegt. Die Mischung wurde 2 h bei dieser Temperatur gerührt und der Druck dabei schrittweise bis auf 5 mbar

abgesenkt. Der Verlauf der Reaktion wurde über die Säurezahl und die Viskosität des entstandenen Esters gemäß Tabelle 1 kontrolliert:

Tabelle 1

5 Säurezahl und Viskosität als Funktion der Reaktionszeit

<u>Reaktionszeit</u> h	<u>Säurezahl</u>	<u>Viskosität (5%ig in Wasser)</u> mPas
18	7,7	2.600
22	7,2	3.900
26	7,01	4.700

Beispiel 2

20 Verhältnis $-COOH/-OH = 2 : 1$. Analog Beispiel 1 wurden 868 g (0,18 g) Cetylstearylalkohol + 100 EO-Addukt mit 31 g (0,148 mol) Citronensäure-Monohydrat, 0,65 g unterphosphorige Säure und 4,2 g Methansulfonsäure verestert. Der Verlauf der Reaktion wurde über die Viskosität des entstandenen Esters gemäß Tabelle 2 kontrolliert:

Tabelle 2

25 Säurezahl und Viskosität als Funktion der Reaktionszeit

<u>Reaktionszeit</u> h	<u>Säurezahl</u>	<u>Viskosität (5%ig in Wasser)</u> mPas
18	9,6	5.900
22	9,2	6.550
26	8,6	7.100

Beispiel 3

30 Verhältnis $-COOH/-OH = 2,5 : 1$. Analog Beispiel 1 wurden 820 g (0,4 mol) Cetylstearylalkohol + 40 EO-Addukt (Hydroxylzahl 29,1 mg KOH/g) mit 74,4 (0,354 mol) Citronensäure-Monohydrat, 0,59 g unterphosphoriger Säure und 3,8 g Methansulfonsäure verestert. Nach 25 h wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, das eine Restsäurezahl von 17,5 aufwies.

Beispiel 4

35 Verhältnis $-COOH/-OH 2,0 : 1$. Analog Beispiel 3 wurden 800 g (0,4 mol) Cetearylalkohol + 40 EO-Addukt mit 58,1 g (0,277 mol) Citronensäure-Monohydrat, 0,57 g unterphosphoriger Säure und 3,7 g Methansulfonsäure umgesetzt. Nach 25 h wurde ein Ester erhalten, der eine Restsäurezahl von 15,1 aufwies.

40 Beispiele 5 und 6, Vergleichsbeispiel VI

45 Die verdickende Wirkung der neuen Citronensäureester wurde bezüglich einer Tensidmischung aus Alkylglycosiden und Ethersulfaten untersucht. Die Bestimmung erfolgte nach der Brookfield-Methode in einem RVT-Viskosimeter (20°C, 10 Upm, Spindel 1). Die Rezepturen R1 und R2 sind erfindungsgemäß, in der Vergleichsrezeptur R3 wurde als Verdickungsmittel PEG-150 Distearate getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Ester eine signifikant höhere Viskosität bewirken.

Tabelle 3

Verdickungsleistung (Mengenangaben als Gew.-%)

Komponenten	R1	R2	R3
Kokosalkyloligoglucosid	20,0	20,0	20,0
Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Na-Salz	10,0	10,0	10,0
Citronensäureester gem. Bsp. 3	3,0	-	-
Citronensäureester gem. Bsp. 4	-	3,0	-
PEG 150 Distearate	-	-	3,0
Wasser	ad 100		
Viskosität [mPas]	18.000	21.600	3.800

Patentansprüche

1. Hydroxycarbonsäureester, dadurch erhältlich, daß man Hydroxycarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I),



in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 20 bis 150 steht, in an sich bekannter Weise umsetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern, bei dem man Hydroxycarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I),



in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 20 bis 150 steht, in an sich bekannter Weise umsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Citronensäure mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I) verestert, in der R¹ für einen Alkylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 40 bis 100 steht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydroxycarbonsäuren und die Polyglycolether in Mengen einsetzt, die einem molaren Verhältnis von Carboxyl- zu Hydroxylgruppen von 1 : 1 bis 3 : 1 entsprechen.

5. Verwendung von Hydroxycarbonsäureestern nach Anspruch 1 als Verdickungsmittel für die Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Lösungen von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden verdickt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -